

Method for growth of gallium nitride monomorph using fused salt method

Patent number: CN1288079
Publication date: 2001-03-21
Inventor: CHEN XIAOLONG (CN); CAO YONGGE (CN); LAN YUCHENG (CN)
Applicant: CHINESE ACAD PHYSICS INST (CN).
Classification:
- international: C30B29/36; C30B9/10
- european:
Application number: CN19990119067 19990914
Priority number(s): CN19990119067 19990914

Abstract of CN1288079

A process for growing monocrystal of gallium nitride by fused salt method includes choosing flux which has a certain solubility to gallium nitride, that is, lithium or lithium-contained compound, proportionally mixing it with raw materials, and growing GaN monocrystal at 68-900 deg.C and 0.5-10 atm. Its advantages include simple equipment and low cost.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C30B 29/36

C30B 9/10



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99119067. X

[45] 授权公告日 2003 年 7 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1113987C

[22] 申请日 1999.9.14 [21] 申请号 99119067. X

[71] 专利权人 中国科学院物理研究所

地址 100080 北京市 603 信箱

[72] 发明人 陈小龙 曹永革 兰玉成 许燕萍

许涛 梁敬魁 陆坤权 蒋培埴

俞育德

审查员 周家成

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 1 页

[54] 发明名称 一种利用熔盐法生长氮化镓单晶的方法

[57] 摘要

本发明涉及利用熔盐法生长氮化镓单晶的方法。本发明通过选择对氮化镓有一定溶解度的助熔剂,即锂单质或含锂化合物,与原料按一定比例混合,即可在较低温度(680-900℃)及常压(0.5-10个大气压)下按常规方法(如缓慢降温法)进行 GaN 单晶的生长。本发明设备简单、原料价廉,成本低,可进行大规模生产。

ISSN 1008-4274

1、一种利用熔盐法生长氮化镓单晶的方法,其特征在于:
包括以下步骤:

- (1) 将原料、坩锅放入绝氧、干燥的真空手套箱中,使该手套箱的真空度达到 1 Pa 以下,原料为高纯金属镓、粉体氮化镓及锂单质或含锂化合物助熔剂;
- (2) 在真空手套箱中按一定比例称取原料放入坩锅中,比例为:助熔剂中的 Li 元素或 Li 离子:Ga 或 Ga 离子=12:1~1:9(mol);
- (3) 将坩锅迅速放入干燥的熔盐炉内;
- (4) 抽高真空至 10^{-3} Pa ,然后充以 $0.5\sim 10$ 大气压的高纯 N_2 气或 NH_3 气;
- (5) 将体系缓慢升温至 $680-900^\circ\text{C}$,进行一定时间(2-7天)的晶体生长;
- (6) 迅速冷却至室温,将坩锅取出,以蒸馏水浸泡、清洗产物,烘干后即可得到无色透明的六方片状 GaN 体单晶。

2、按权利要求 1 所述的利用熔盐法生长氮化镓单晶的方法,其特征在于:所述的原料高纯金属镓和粉体氮化镓,还可以单独使用。

3、按权利要求 1 所述的利用熔盐法生长氮化镓单晶的方法,其特征在于:所述的助熔剂还可以是锂的化合物,即 Li_3N 、 Li_3GaN_2 或 LiGa 。

4、按权利要求 1、3 所述的利用熔盐法生长氮化镓单晶的方法，其特征在于：助熔剂还可以是两种或几种同时使用，其中锂元素或锂离子与原料中镓或镓离子的摩尔比不变。

5、按权利要求 1 所述的利用熔盐法生长氮化镓单晶的方法，其特征在于：所用坩锅材料为 W、Mo 或 Al_2O_3 。

6、按权利要求 1 所述的利用熔盐法生长氮化镓单晶的方法，其特征在于：其中步骤（5）的晶体生长方式可以是已知的缓慢降温法，顶部籽晶法，温度梯度法，坩锅旋转法，籽晶旋转法和溶剂挥发法。

一种利用熔盐法生长氮化镓单晶的方法

本发明涉及一种生长单晶的方法，特别是涉及一种利用熔盐法生长 GaN 单晶的方法。

氮化镓 (GaN) 是一种优异的宽带隙半导体材料，室温下其带隙宽为 3.4 eV，是制做蓝、绿发光二极管 (LED) 和激光二极管 (LD) 的理想材料。这类光源在高密度光信息存储、高速激光打印、全色动态高亮度光显示、固体照明光源、信号探测、光通讯等方面有着广阔的应用前景和巨大的市场潜力。其特有的带隙范围、优良的光学、电学性质和良好的化学稳定性使之在大功率、高温、高频电子器件以及特种半导体器件等领域有着广泛的应用前景。当前，对以 GaN 为代表的第三代半导体材料及其器件的研制和开发，已成为全球高技术领域及相应经济领域里的一个激烈竞争的热点。

目前，随着异质外延技术的发展，已制备出具有商业价值的以 GaN 为基础的 III 族氮化物的蓝光 LED 产品 (文献 1: S. Nakamura, Science 281, 956 (1998))。但由于所选衬底与 GaN 薄膜的晶格失配等问题，使之无法用于制备高质量、高效率的激光二极管 (LD)。作为 GaN 薄膜的理想衬底，GaN 晶体无疑是首选材料。同时，研制新一代大功率集成电路也迫切需要 GaN 体单晶材料。

然而, 由于 GaN 在常压下的理论熔点高达 2500℃, 而它在 900℃时即分解, 因此, 很难采用通常的从 GaN 熔体中生长大尺寸 GaN 单晶的方法。截止目前为止, 国际上只有一例较为成功的报道(文献 2: Porowski et al., Journal Crystal Growth 178 (1997) 174-188), 系波兰 Porowski 等人所报道的在 15-20kbar 和 1300-1600℃条件下生长出面积为 1cm² 左右, 厚约为 0.5mm 的 GaN 单晶。但长出的晶体完整性较差, 晶体质量尚有待改善; 另一方面, 由于设备复杂、生长条件苛刻, 使之难以得到推广, 也无法满足将来批量生产的要求。另外, 日本 Yamane 等人(文献 3: H.Yamane et al., Journal Crystal Growth 186 (1998) 8-12) 利用 Na 助熔剂方法在 750℃以及 100 大气压的氮气压力下保温 100h, 在高压容器中制备出了不规则的小尺寸 GaN 单晶(直径约在 0.4-0.7mm 左右)。

本发明的目的在于克服已有技术的缺点和不足, 通过选择一类能够溶解 GaN 的助熔剂, 在低温常压下进行 GaN 单晶生长, 从而生长出较大尺寸(~φ5mm)、具有实用价值的 GaN 单晶。本发明成本低廉、设备简单、易于推广、可进行大规模生产。

本发明的目的是这样实现的:

本发明选择合适的助熔剂将 GaN 晶体生长的温度降低到其分解温度以下进行生长, 同时, GaN 在这种助熔剂中的溶解度随温度的变化而变化。所选择的助熔剂是对 GaN 有一定的溶解度的 Li

单质或含 Li 的化合物(如 Li_3N 、 Li_3GaN_2 、 LiGa)，可以是一种或几种同时使用。

包括以下步骤：

- 1, 将原料、坩锅(如 Al_2O_3 、W、Mo 坩锅)放入绝氧、干燥的真空手套箱中, 使该手套箱的真空度达到 1 Pa 以下, 原料为高纯金属镓、氮化镓及助熔剂, 其中高纯金属镓和粉体氮化镓可以单独使用, 也可以同时使用;
- 2, 在真空手套箱中按一定比例称取原料放入坩锅中, 比例为: 助熔剂中的 Li 元素或 Li 离子:Ga 或 Ga 离子 =12:1~1:9(mol);
- 3, 将坩锅迅速放入干燥的熔盐炉内;
- 4, 抽高真空至 10^{-3} Pa, 然后充以 0.5~10 大气压的高纯 N_2 气或 NH_3 气, 以作为保护气氛, 并同时提供部分氮源;
- 5, 将体系缓慢升温至 680—900℃, 进行一定时间(2-7 天)的晶体生长(如采用顶部籽晶法、温度梯度法、坩锅旋转法、籽晶旋转法、和缓慢降温法等);
- 6, 迅速冷却至室温, 将坩锅取出, 以蒸馏水浸泡、清洗产物, 烘干后即可得到无色透明的六方片状 GaN 体单晶(尺寸~ $\phi 5\text{mm}$), X—射线物相鉴定表明, 产物为纯 GaN 相, 无任何杂质。

本发明可在低于 1000℃及在 0.5-10 个大气压的条件下进行 GaN 单晶的生长, 且设备简单、原料价廉, 可以低成本的方式进行大规模的生产。

下面结合附图及实施例对本发明做进一步说明：

图 1 是本发明生长出的氮化镓单晶及自发形核的 GaN 粉末的 X—射线衍射谱线，

图 2 是本发明生长出的氮化镓单晶的实物照片。

实施例 1

将原料、坩锅放入一真空干燥手套箱中，使该手套箱的真空度达到 1 Pa 以下；在真空手套箱中称取 24g 的高纯金属 Ga 与 64g 的 Li_3N 和 8g 的 GaN 粉末放入到 $\phi_{\text{内}}=30\text{mm}$ ， $H=60\text{mm}$ 的 W 坩锅中；将坩锅迅速放入干燥的熔盐炉内；抽高真空至 10^{-3}Pa ，然后充以 0.5 大气压的高纯 N_2 ，缓慢升温至 900°C ；在此温度下保温 10 小时后，以 5°C/h 的速度缓慢降温至 600°C ，然后迅速冷却至室温。将坩锅取出，以蒸馏水浸泡、清洗产物，烘干后，即可得到直径达 3mm 的六方片状 GaN 单晶。

实施例 2

与实施例 1 相似，将原料、坩锅放入一真空干燥手套箱中，使该手套箱的真空度达到 1 Pa 以下；在真空手套箱中称取 30g 的 GaN、30g 的 Li_3N 和 6g 的金属 Li 放入到 $\phi_{\text{内}}=30\text{mm}$ ， $H=60\text{mm}$ 的 Al_2O_3 坩锅中；将坩锅迅速放入干燥的熔盐炉内；抽高真空至 10^{-3}Pa ，然后充以 0.8 大气压的高纯 N_2 ，缓慢升温至 880°C ；在坩锅底部通以流动 N_2 气，控制 N_2 气流量，使坩锅底部温度比中部样品所在位置的温度约低 60°C ，在此温度下保温 10 小时后，以 2.5°C/h 的速度缓慢降温至 620°C ，然后迅速冷却至室温。将坩锅取出，以

蒸馏水浸泡、清洗产物，烘干后，即可得到直径大于 3mm GaN 体单晶。

实施例 3

与实施例 1 相似，将原料、坩锅放入一真空干燥手套箱中，使该手套箱的真空度达到 1 Pa 以下；在真空手套箱中称取 40g 的 GaN 粉末与 10g 的 Li_3N 放入到 $\phi_{\text{内}}=30\text{mm}$, $H=60\text{mm}$ 的 Mo 坩锅中；将坩锅迅速放入干燥的熔盐炉内；抽高真空至 10^{-3} Pa, 然后充以 10 大气压的高纯 N_2 , 缓慢升温至 760°C ；在坩锅底部通以较冷的流动 N_2 气，控制 N_2 气流量，使坩锅底部温度比样品所在位置的温度约低 80°C 。同时以 30 转/min 的速度旋转坩锅。在此温度下保温 10 天，然后迅速冷却至室温。将坩锅取出，以蒸馏水浸泡、清洗产物，烘干后，即可得到直径大于 5mm 的 GaN 体单晶。

实施例 4

与实施例 1 相似，将原料、坩锅放入一真空干燥手套箱中，使该手套箱的真空度达到 1 Pa 以下；在真空手套箱中称取 30g 的 Li_3GaN_2 、12g 的 LiGa 和 10.5g 的 GaN 粉末放入到 $\phi_{\text{内}}=30\text{mm}$, $H=60\text{mm}$ 的 W 坩锅中；将坩锅迅速放入干燥的熔盐炉内；在坩锅顶部放一 GaN 籽晶；抽高真空至 10^{-3} Pa, 然后充以 1 大气压的高纯 N_2 , 缓慢升温至 860°C ；在坩锅上部与籽晶对应的位置通以流动 N_2 气，控制 N_2 气流量，使坩锅上部温度比样品所在位置的温度约低 60°C ；同时对坩锅进行周期性的加速和减速旋转，以达到搅拌均匀的目的；在此温度下保温 10 小时后，将籽晶置于液相面上，旋转籽晶；以 2.5°C/h 的速度缓慢降温至 620°C ；然后迅速冷却至

室温。将坩锅取出，以蒸馏水浸泡、清洗产物，烘干后，即可得到直径大于 5mm 的 GaN 体单晶。

实施例 5

将原料、坩锅放入一真空干燥手套箱中，使该手套箱的真空度达到 1 Pa 以下；在真空手套箱中称取 100g 的高纯金属 Ga、50g 的 GaN 与 26g 的 Li_3N 放入到 $\phi_{\text{内}}=30\text{mm}$ ， $H=60\text{mm}$ 的 W 坩锅中；将坩锅迅速放入干燥的熔盐炉内；抽高真空至 10^{-3} Pa，然后充以 0.5 大气压的高纯 NH_3 气，缓慢升温至 680°C ；在此温度下保温 10 小时后，以 $2^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速度缓慢降温至 600°C ；然后迅速冷却至室温。将坩锅取出，以蒸馏水浸泡、清洗产物，烘干后，即可得到直径大于 3mm 的 GaN 体单晶。

实施例 6

将原料、坩锅放入一真空干燥手套箱中，使该手套箱的真空度达到 1 Pa 以下；在真空手套箱中称取 8g 的高纯金属 Ga 与 20g 的 Li 和 12g 的 GaN 粉末放入到 $\phi_{\text{内}}=30\text{mm}$ ， $H=60\text{mm}$ 的底部为 V 形的 W 坩锅中；将坩锅迅速放入干燥的熔盐炉内；抽高真空至 10^{-3} Pa，然后充以 1 大气压的高纯 N_2 ，缓慢升温至 860°C ；在此温度下保温 100 小时，进行溶剂挥发，然后以 $5^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速度降温至 600°C ，然后迅速冷却至室温。将坩锅取出，以蒸馏水浸泡、清洗产物，烘干后，即可得到六方片状直径大于 5mm 的 GaN 单晶。

应该指出，上述的实施例只是用六个具体的实例来说明本发明，它不应是对本发明的限制。同时，熟悉该技术的都知道，在

本发明基础上，对本发明所进行的在文中没有描述的各种改进均在本专利保护范围。

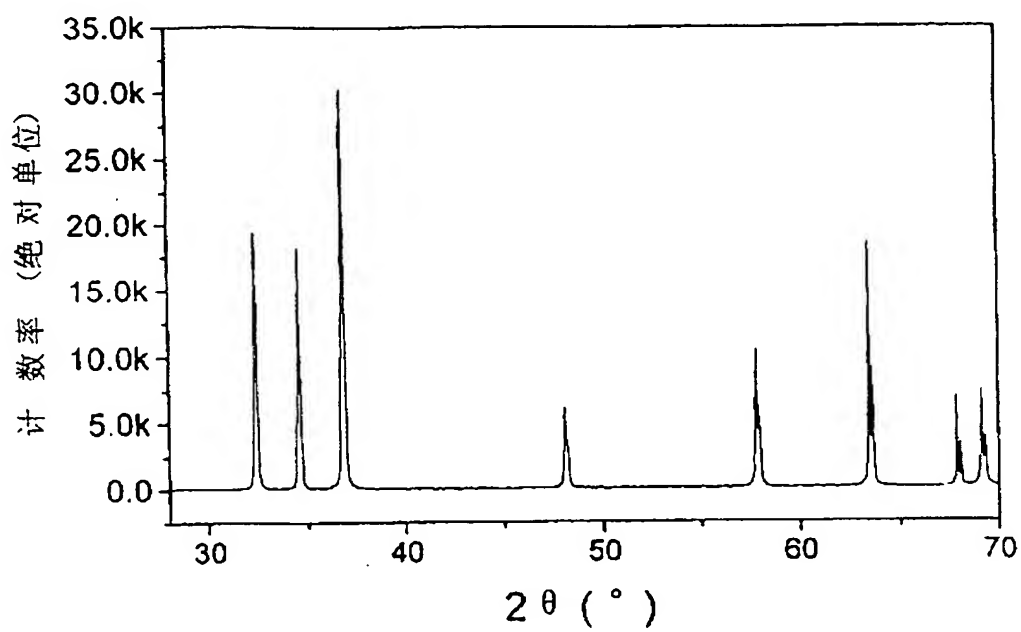


图 1

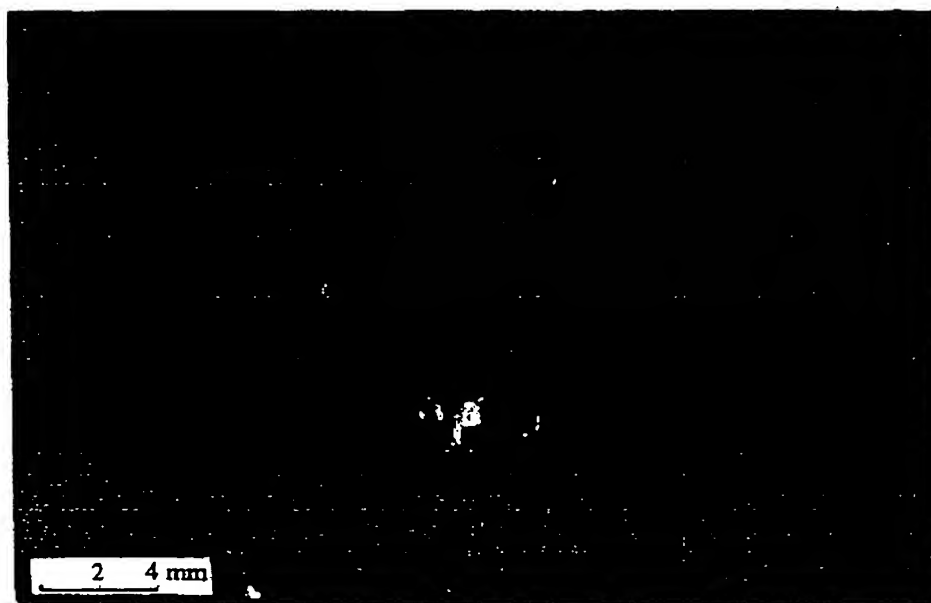


图 2